

54. RESIN COMPOSITION

- 11) 55-27371 (A) (43) 27.2.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-101210 (22) 18.8.1978
 (71) HITACHI DENSEN K.K. (72) MASAKATSU SATOU (3)
 (51) Int. Cl. C08L51 06, C08F291 00, C08K3 24 C08F291 00, C08F214 06

PURPOSE: A resin composition having improved thermal stability, comprising a copolymer prepared by grafting vinyl chloride onto a polymer having a plasticizing action on polyvinyl chloride resin and a composite sulfate of Pb-Ba-Si.

CONSTITUTION: A heat-resistant resin composition prepared by incorporating (A) a copolymer obtained through grafting of vinyl chloride onto a polymer, e.g. ethylene-vinyl acetate copolymer, as a base polymer having a plasticizing action on polyvinyl chloride resin with (B) a composite sulfate of Pb-Ba-Si, and, if necessary, (C) a crosslinking agent, e.g. trimethylolpropane trimethacrylate, and by forming free radicals with electron radiation. The amount of (B) is 20 parts by wt. or more per 100 parts by wt. of (A).

(54) REFRIGERATOR OIL

- 11) 55-27372 (A) (43) 27.2.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-101227 (22) 18.8.1978
 (71) MATSUSHITA REIKI K.K. (72) KENJI NOZAWA
 (51) Int. Cl. C10M1 04, C10M1 38

PURPOSE: A refrigerator oil capable of reducing the input in operation of compressors, and stabilizing the oil feed at a low open air temperature, and decreasing the wear of lubricating parts, usable for small-sized compressors, having a low viscosity and improved lubricity, comprising a low boiling cut based on naphthenic mineral oils.

CONSTITUTION: A refrigerator oil having a viscosity of 7~13cst at 100 F and 2~2.5cst at 210 F, and a seizure load ≥ 450 lbs measured by the Falex method, comprising a low-boiling cut based on naphthenic mineral oils. Preferably, 0.1~2wt.% of a phosphorus-containing extreme-pressure additive, e.g. tricresyl phosphate or triphenyl phosphite further improves the lubricity, and the oil is applicable to not only compressors for small-sized electric refrigerators but also compressors of ≥ 1 horsepower to reduce the power consumption.

54. PRINTING INK BINDER

- 11) 55-27373 (A) (43) 27.2.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-101257 (22) 19.8.1978
 (71) ARAKAWA RINSAN KAGAKU KOGYO K.K.
 (72) KATSUHISA SHIMIZU (2)
 (51) Int. Cl. C09D11 10 C08F299 02, C08G14 12

PURPOSE: The title binder capable of giving quik drying inks free from causing misting in printing comprising a rosin-modified phenolic resin, obtained by reacting rosins with a higher aliphatic polybasic acid (or anhydride), a phenolic resin (or raw materials), and a polyhydric alcohol, as an active constituent.

CONSTITUTION: A printing ink binder comprising a rosin-modified phenolic resin, obtained by reacting (a) 100 parts by wt. of rosins, e.g. gum or wood rosin, with (b) 1~20 parts by wt. of a 10~50C higher aliphatic polybasic acid or its anhydride, (c) 10~120 parts by wt. of a phenolic resin or its raw materials, e.g. cresol or acetaldehyde, and (d) a polyhydric alcohol in an amount to give 0.6~1.2 equivalents of hydroxyl groups in (d) per the total carboxyl groups in (a) and (b) under heating, as an active constituent.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-27373

⑮ Int. Cl.³

C 09 D 11/10

// C 08 F 299/02

C 08 G 14/12

識別記号

庁内整理番号

6779-4 J

7455-4 J

7455-4 J

⑯ 公開 昭和55年(1980)2月27日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑰ 印刷インキ用バインダー

⑱ 特 願 昭53-101257

⑲ 出 願 昭53(1978)8月19日

⑳ 発 明 者 清水勝久

京都府乙訓郡大山崎町字円明寺

小字脇山1の247

㉑ 発 明 者 吉本恵了

東大阪市近江堂2丁目7の7

㉒ 発 明 者 三好博

東大阪市宝持179の3

㉓ 出 願 人 荒川化学工業株式会社

大阪市東区平野町1丁目21

㉔ 代 理 人 弁理士 朝日奈宗太

明 細 書

1 発明の名称

印刷インキ用バインダー

2 特許請求の範囲

1 (A)ロジン類、(B)高級脂肪酸多塩基酸またはその無水物、(C)フェノール樹脂またはその原料成分および(D)多価アルコールを加熱反応させてえられるロジン変性フェノール樹脂を有効成分とする印刷インキ用バインダー。

2 (B)成分の使用量が(A)成分100重量部に対して1~20重量部である特許請求の範囲第1項記載のバインダー。

3 (C)成分が10~50個の炭素原子を有するものである特許請求の範囲第1項記載のバインダー。

4 (D)成分の使用量が(A)成分100重量部に対して10~120重量部である特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載のバインダー。

5 (A)成分と(B)成分のカルボキシル基の和に対して(C)成分の水酸基が0.6~1.2倍当量である特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載のバインダー。

3 発明の詳細な説明

本発明は、インキ溶剤として脂肪酸系溶剤および乾性油からなり、前者を主体とする混合溶剤を使用する印刷インキに用いられるバインダーに関する。

印刷インキ、とくにオフセット印刷インキに要求される基本的性質としては、つぎのごときものがあげられる。すなわち

(1) 顔料の分散性がよいこと。

(2) 粘度および降伏値などの流動特性を示す値が適当であること。

(3) 印刷機上でインキが飛散しない、すなわちミスタンピングしないこと。

(4) 水とインキが相混して平面上に固膜を形成するために保水部と増肉部との間に界面的な

バランスが保たれること。

- (8) セットおよび乾燥が速く、かつブロッキングをおこなないこと。
 - (9) 印刷面の光沢が良好で均一かつ鮮明な印刷物がえられること。
 - (10) 印刷面の耐摩耗性がよいこと。
- などがあげられる。

従来より、オフセット印刷インキ用ワニスとしては、アモニ油などの乾性油および（または）脂肪族高沸点溶剤にアルキルフェノール樹脂や各種のロジン誘導体、たとえばロジンをマレイン化、ユステル化、フェノール樹脂変性、アルキッド樹脂変性あるいはマレイン化石油樹脂変性したものなどのバインダーを溶解してえられるワニスを使用されている。しかし近年印刷速度は増々高速になり、さらに光沢などの印刷効果においてもすぐれたバインダーが要求されている。一方、インキ溶剤として乾性油を使用するにあっては、ミステングが発生しやすい、地汚れがでる、セットが遅くなるなどの問題があ

るので、その使用量は漸次減少させる方向に進みつつあり、いよいよワニス組成も乾性油の少ないものへと変化している。しかし、かかる組成の印刷インキワニスにおいて前記公知のバインダーを使用しても、印刷効果および作業性の両面において満足すべきものはなく、光沢を犠牲にしてセット時間の短縮を目的とするに過ぎないかきつて実施されているのが現状である。

本発明の第1の目的は、脂肪族系高沸点溶剤および乾性油からなり、前者を主体とする混合溶剤を使用する印刷インキに適するバインダーを提供することにある。第2の目的は、ミステングがなくセットおよび乾燥が速く高速印刷が可能であり、かつ均一でしかもすぐれた光沢を有する印刷物を与える印刷インキ用バインダーを提供することにある。なお、本発明において脂肪族系高沸点溶剤とは、240～350℃の範囲の任意の沸点を有し、65～100℃の範囲のアニリン点を有する石油溶剤をいい、以下これを単に石油溶剤ということがある。

本発明は(A)ロジン酸、(B)高級脂肪族多塩基酸またはその無水物、(C)フェノール樹脂またはその原料成分および(多価アルコールを加熱反応させてえられるロジン変性フェノール樹脂を有効成分とする印刷インキ用バインダーに関する。

本発明のバインダーをインキ用ワニスにするには、バインダー100部（重量部、以下同様）を石油溶剤および（または）乾性油80～200部に溶解すればよいが、石油溶剤を55%（重量%、以下同様）以上含む石油溶剤と乾性油との混合物に溶解するにあっては本発明のバインダーの特徴が顕著である。実際の使用にあたっては、前記のワニスに黄色、藍色、紅色または黒色の顔料、耐摩耗向上剤（ワックス系コンパウンド）、ゲル化剤、インキ用ドライヤーなどを配合し練肉してインキをえ、オフセットインキおよび輪転インキなどの平版インキや新聞印刷インキ、凸版インキなどとして使用する。

本発明のバインダーは顔料分散性がすぐれ、このものを使用してえられる印刷インキは、印

刷時にすぐれた界面的バランスを有し、ミステングも発生することがなく、さらにその印刷物のセットおよび乾燥が速く、えられる印刷面の光沢がいちじるしく良好である。かかる本発明のバインダーを従来のロジン変性フェノール樹脂と比較すれば、後記応用例において明らかなごとく、本発明のバインダーはセットの速さと光沢のバランスならびに高度の光沢においてとりわけ顕著な効果を奏しうるものである。

従来公知のロジン変性フェノール樹脂は(A)、(C)および(D)成分を加熱反応させてえられるが、その反応順序としては、(A)成分と(C)成分とを反応させ、ついで(D)成分を反応させる方法と、(A)成分と(D)成分とを反応させ、ついで(C)成分を反応させる方法とが採用されている。本発明のバインダーであるロジン変性フェノール樹脂もカルボン酸成分として前記(A)成分のほかに(D)成分である高級脂肪族多塩基酸をも用いるに於ては前記公知の方法と同様にして反応させて製造される。その際(D)成分は(A)成分とともに、あるい

は(A)成分が一次の、さらには二次の変性化がなされたのちに反応系へ添加されうる。したがって本発明のバインダーを製造するには、つぎのことも各種の順様が可能とされる。

- (1) ロジン酸および高級脂肪族多塩基酸と多価アルコールとを反応させ、ついでフェノール樹脂を反応させる。
- (2) ロジン酸と多価アルコールとをまず反応させ、ついでフェノール樹脂を反応させて水酸基過剰のロジン変性フェノール樹脂をえ、これに高級脂肪族多塩基酸を反応させる。
- (3) ロジン酸と多価アルコールとを反応させ、ついで高級脂肪族多塩基酸を反応させたのち、フェノール樹脂を反応させる。
- (4) ロジン酸とフェノール樹脂またはその原料成分とを反応させ、ついで多価アルコールを反応させたのち、高級脂肪族多塩基酸を反応させる。
- (5) ロジン酸、高級脂肪族多塩基酸およびフェノール樹脂またはその原料成分を反応させ、

ついで多価アルコールを反応させる。

前記順様のうち、製造の容易さや高級脂肪族多塩基酸を反応生成物中に均一に導入することを考慮すれば、前記順様の(3)～(5)の方法が好ましいものである。

前記(A)成分や(B)成分と(C)成分との反応は、200～300℃好ましくは250～290℃の温度で2～30時間行なえばよく、その際(A)成分100部に対して0.01～1部のエステル化触媒、たとえばマグネシウム、カルシウム、亜鉛などの酸化物、水酸化物もしくは酢酸塩、または第3級アミンなどを適宜使用するのが好ましい。(A)成分もしくはこれと(B)成分またはこれらのエステルとフェノール樹脂との反応は150～280℃の温度で1～10時間行なわれる。また(A)成分とフェノール樹脂の原料成分とを直接反応させる場合には、後記のアルカリ性または酸性の触媒の存在下に80～150℃の温度で1～5時間程度反応を行ない、ついで150～280℃の温度で1～10時間程度反応させればよい。

また原料の使用割合としては、(A)成分100部に対して(B)成分が1～20部、好ましくは1.5～12部、および(C)成分が10～120部、好ましくは25～80部の範囲で使用される。その際(B)成分の使用量が1部より少ないときは、印刷面の光沢が劣り、また逆にその使用量が20部より多いときは、ミスティングが発生しやすく、かつセットがおそくなるなどの傾向がみられ、いずれのばあいも好ましくない。また(C)成分の使用量が10部より少ないときは、ミスティングの発生や乾燥のおくれがあり、しかも光沢が低下し、また逆にその使用量が120部より多いときは、その成分自体の割合が主反応となり、反応生成物の着色がいちじるしく、しかも生成樹脂の33%アマニ油粘度も高くなり、乾燥光沢が低下するので、好ましくない。また多価アルコールの使用量は、生成樹脂がなるべく遊離のカルボキシル基や水酸基を含有しない範囲で用いるのが好ましく、具体的には(A)成分および(B)成分にもとづくカルボキシル基に対して多価アルコールの

水酸基が0.6～1.2倍当量、とくに0.8～1.0倍当量の範囲とするのが好ましい。

本発明に用いる(A)成分であるロジン成分としては、ガムロジン、ウツドロジン、トール油ロジン、これらの変性物およびこれらの混合物が使用できる。前記変性反応としては、たとえば一部水素添加、不均化、重合、アルデヒド変性、カルボン酸変性などをあげることができる。カルボン酸変性ロジンは、前記のロジンをアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸およびこれらの無水物などの α, β -不飽和カルボン酸0.5～5.0%と付加反応させてえられる。このロジン成分の40%までをカルボン酸変性または未変性石油樹脂で置換することも本発明の一態様である。前記石油樹脂は、具体的には沸点20～280℃石油留分を重合させてえられる軟化点85～160℃のものであり、またカルボン酸変性樹脂は前記の石油樹脂を1～10%の前記 α, β -不飽和カルボン酸で変性してえられ、10～60の酸価を有するものである。

なかでも原料の石油樹脂として沸点20~100℃の石油留分を配合させてえられるいわゆる0.5系石油樹脂またはこれを使用した変性樹脂が好ましい。

また(4)成分である高級脂肪族多塩基酸は10~50個、針ましくは12~40個の炭素原子を有する実質的に鎖状の多塩基酸またはその無水物であり、具体的には下記のごときものを例示することができる。

(B₁) 重合脂肪酸

桐油、アマニ油、サフラワ油、大豆油、脱水ヒマシ油、綿実油などの半乾性油ないし乾性油の脂肪酸またはトール油脂脂肪酸を配合させてえられる多塩基酸であり、34~40個の炭素原子を有する二量体を主成分とし、その一部に三量体を含むものである。

(B₂) アルキルもしくはアルケニルコハク酸またはその無水物

10~40個の炭素原子を有する二塩基酸であり、市販品としては13、16、22または28

個の炭素原子を有するもの入手することができる。

(B₃) α, β -不飽和酸付加脂肪酸

前記(B₁)に記載した脂肪酸に α, β -不飽和カルボン酸を付加させてえられるものであり、二塩基酸と三塩基酸とがあり、20~24個の炭素原子を有するものである。また前記(B₁)に記載した半乾性油または乾性油に α, β -不飽和カルボン酸を付加させてえられるものは、 α, β -不飽和酸付加脂肪酸の変性物であり、その一部または全部に代えて使用される。その(4)成分である多価アルコールの使用量は必要に応じて適宜変更して用いればよい。

(B₄) α, ω -ジカルボン酸

12~24個の炭素原子を有し、直鎖または分岐の二塩基酸であり、飽和または不飽和のものがあり、市販品としては12、16または20個の炭素原子を有する飽和のもの入手することができる。

(5)成分であるフェノール樹脂またはその原料

成分のフェノール成分としては、たとえばフェノール、クレゾール、terti-またはneo-ブチルフェノール、アミルフェノール、シクロヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール、クミルフェノール、ビスフェノールなどがあり、なかでもterti-またはneo-ブチルフェノール、オクチルフェノールなどのアルキルフェノールが好ましい。またアルデヒド成分としては、たとえばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラホルムアルデヒドなどがあげられる。アルデヒドのフェノール成分に対する使用割合は、フェノール成分1モルに対して1~4モル、なかんづく1.5~3モルの範囲とするのがよい。

フェノール樹脂は公知のものであり、アルカリ触媒によるレゾール型と酸触媒によるノボラック型のいずれもが本発明では使用できる。これらのうち、湿油で液状ないし半固体状または結晶状のいわゆる初期縮合物を使用するのが好ましいが、さらに縮合が進んだものであつても

使用することができる。レゾール型の初期縮合物は前記のフェノール成分およびアルデヒド成分を前記の割合で使用し、アルカリ触媒の存在下40~100℃の温度で2~5時間反応させることによつてえられる。アルカリ触媒としてはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛などの酸化物、水酸化物もしくは酢酸塩、またはアンモニア、低級有機アミンなどがあげられ、これらはフェノール成分に対して0.1~5%の割合で使用される。ノボラック型のものをうるばあい触媒が異なるだけでレゾール型のものとはあいとは同様であり、触媒としては塩酸、硫酸などの無機酸や酸、酢酸、シウ酸、マロン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸があげられる。

(6)成分である多価アルコールとしては、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール

ル、ジグリセロール、ソルビトール、ジペンタエリスリトールまたはこれらの混合物を使用することができ、とくに3〜4価のアルコールが好ましい。

前記のごとくして本発明のバインダーであるロジン変性フェノール樹脂がえられるが、該樹脂は40以下、好ましくは30以下の酸価、 η_{sp} の33%アマニ油粘度（ガードナーホルツ粘度計）および110℃以上、好ましくは130〜190℃の軟化点（環球法）を有する。酸価が40以上になると印刷時の界面的バランスがくずれやすく、光沢が低下する。また33%アマニ油粘度が η_{sp} より低いとミスチングが発生しやすかつセットもおそくなり、また逆に η_{sp} より高いときはインキ中のバインダー量が少なくなつて、結局光沢が低下する。また軟化点は高いほどよく、低い場合には印刷物のブロッキングが生じ、好ましくない。

つぎに実施例、比較例および応用例をあけて本発明の印刷インキ用バインダーを詳細に説明

する。

実施例 1

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび分水管つぎ逆流冷却器を付した3ℓの4つ口フラスコに、1,000ℓのロジン（酸価170）、87ℓのグリセリンおよび2ℓの酢酸カルシウムを仕込み、加熱昇温して250℃にいたらしめ同温度で1時間反応させた。ついで25ℓの重合脂肪酸（二量体80%、三量体15%、単量体5%を含む）を添加し、同温度でさらに2時間反応させた。さらにこの反応系を260℃まで昇温せしめ、滴下ロートにより612ℓのp-オクタチルフェノールホルムアルデヒド初期縮合物（レゾール型、不揮発分74%）を滴下し、4時間で滴下を終え、同温度でさらに2時間保溫して内容物を取り出した。えられたロジン変性フェノール樹脂は、酸価22、軟化点170℃、 η_{sp} の33%アマニ油粘度および6.5倍の石油溶剤(a)への溶解性を有していた。これを本発明のバインダー(Ia)とする。

実施例 1b

グリセリンおよび重合脂肪酸の使用量をそれぞれ89ℓおよび50ℓとしたほかは実施例1と同様にして、酸価20、軟化点168℃、 η_{sp} の33%アマニ油粘度および5倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂をえこれを本発明のバインダー(Ib)とする。

実施例 2

実施例1と同様にして、フラスコに1,000ℓのロジン（酸価170）を仕込み、加熱昇温して250℃にいたらしめ、滴下ロートにより408ℓのp-オクタチルフェノールホルムアルデヒド初期縮合物（実施例1で使用したもの）および322ℓのp-tertiaryブチルフェノールホルムアルデヒド初期縮合物（レゾール型、不揮発分74%）を滴下しはじめ、5時間で滴下をおえ、ついでさらに2時間反応させたのち、この反応系を270℃まで加熱してさらに100ℓの重合脂肪酸（実施例1で使用したもの）を添加し1時間保溫した。さらに同温度で1ℓの酸化亜鉛および83.7ℓのグリセリンを添加して3時間反応させたのち、内

容物を取り出した。えられた樹脂は酸価21、軟化点154℃、 η_{sp} の33%アマニ油粘度および6倍の石油溶剤(a)への溶解性を有していた。これを本発明のバインダー(II)とする。

実施例 3

実施例1と同様にして、フラスコに1,000ℓのロジン（酸価170）、445ℓのp-オクタチルフェノール、324ℓのp-tertiaryブチルフェノール、305ℓのバラホルムアルデヒド（含水率15%）、2ℓの水酸化マグネシウムおよび50ℓの重合脂肪酸を仕込み、加熱して110℃にいたらしめ同温度で4時間反応させた。ついでこの反応系を1時間で260℃に昇温せしめて2時間反応させ、99.3ℓのグリセリンを添加して同温度で3時間反応させたのち、内容物を取り出した。えられた樹脂は、酸価18.0、軟化点162℃、 η_{sp} の33%アマニ油粘度および4倍の石油溶剤(a)への溶解性を有していた。これを本発明のバインダー(III)とする。

実施例 4

重合脂肪酸に代えて50gのドデセニルコハク酸無水物を使用し、またグリセリンの使用量を95gとした場合は実施例1と同様に、酸価19、軟化点166℃、 E_3 のアマニ油粘度および7.5倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂をえた。これを本発明のバインダー(IV)とする。

実施例4b

重合脂肪酸に代えて25gのドデセニルコハク酸無水物を使用し、またグリセリンの使用量を99gとした場合は実施例1と同様に、酸価22、軟化点163.5℃、 E_3^+ の33%アマニ油粘度および4.3倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂をえた。これを本発明のバインダー(IVb)とする。

実施例5

重合脂肪酸に代えて25gのエイコセニルコハク酸無水物を使用し、またグリセリンの使用量を88gとした場合は実施例1と同様に、酸価22、軟化点171℃、 E_4 のアマニ油粘度および5.2倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂を

えた。これを本発明のバインダー(V)とする。

実施例6

重合脂肪酸に代えて25gの20個の炭素原子を有する α,ω -ジカルボン酸を使用し、またグリセリンの使用量を92gとした場合は、実施例1と同様に、酸価19.5、軟化点165℃、 E_3^- の33%アマニ油粘度および4.0倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂をえた。これを本発明のバインダー(V)とする。

実施例7

重合脂肪酸に代えて50gのリノール酸-アクリル酸付加物(92%の等モル付加物、4%のリノール酸二量体および4%のリノール酸を含む)を使用し、またグリセリンの使用量を80gとした場合は実施例1と同様に、酸価20、軟化点168℃、 E_4 の33%アマニ油粘度および7倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂をえた。これを本発明のバインダー(VI)とする。

実施例8

重合脂肪酸に代えて25gのマレイン化アマニ

油(100部のアマニ油に6部の無水マレイン酸を付加させてえたもの)を使用し、またグリセリンの使用量を90gとした場合は実施例1と同様に、酸価18、軟化点165℃、 E_4 の33%アマニ油粘度および3倍の石油溶剤(a)への溶解性を有する樹脂をえた。これを本発明のバインダー(VII)とする。

比較例1

本発明における(B)成分を使用しない例を示す。

実施例1と同様のフラスコに、1,000gのロジン(酸価170)、94gのグリセリンおよび2gの酢酸カルシウムを仕込み、加熱昇温して250℃に至らしめ、同温度で3時間反応させた。ついでこの反応系を260℃まで昇温せしめ、滴下ポートにより612gのp-オクタルフエノールホルムアルデヒド初期縮合物(実施例1で利用したもの)を滴下し、4時間で滴下をえたもの、同温度で2時間保溫して内容物を取り出した。えられたロジン変性フェノール樹脂は、酸価21、軟化点168℃、 E_3 の33%アマニ油粘度および7

倍の石油溶剤(a)への溶解性を有していた。これを比較バインダー(K)とする。

比較例2

実施例1と同様のフラスコに、1,000gのロジン(酸価170)、445gのp-オクタルフエノール、324gのp-tert-ブチルフエノール、505gのベラホルムアルデヒド(含水率15%)および2gの水酸化マグネシウムを仕込み、加熱して110℃にいたらしめ同温度で4時間反応させた。ついで1時間で260℃に昇温せしめて2時間反応させ、さらに94.0gのグリセリンを添加して、同温度で3時間反応させたもの内容物を取り出した。えられた樹脂は酸価20、軟化点168℃、 E_3^+ の33%アマニ油粘度および4倍の石油溶剤(a)に対する溶解性を有していた。これを比較バインダー(X)とする。

応用例

本発明の種々のバインダーおよび比較例についてオフセット印刷インキへの応用試験を行なった。

特開昭55-27373(7)

(インキの調製)

前記の実施例および比較例によりえられた
バインダー 50 部をそれぞれ 20 部のアモニ油
および 30 部の石油溶剤(a)に溶解してワニス
をえた。このワニスを用いて、つぎの配合割合
で本ロールにより練肉して、インキをえた。

カーミン 6B (赤色顔料)	20 部
前記ワニス	65 #
石油溶剤(a)	0~7 #
耐摩擦向上剤 (ワックス系化合物)	7 #
インキ用ドライヤー	1 #

ただし石油溶剤(a)の使用量はインキのタッ
ク値が 11 ± 0.5 、フロー値が 17 ± 0.5 となる
ように適宜調整した。

(性能試験および結果)

光 沢 : インキ 0.400 を RI テスター (轉明
製作所製) にてアート紙に展色し
たのち、20%、65% RH にて 24 時
間調整し、60°-60° 光沢計により
測定した。

セツト時間 : インキ 0.400 を前記 RI テスターに
てアート紙に展色したのち展色物
を時間ごとに分割し、RI テスター
ローラーを用いて展色物から別の
アート紙上へのインキの付着度を
観察し、インキが付着しなくなる
までの時間 (分) を測定した。

ミスチング度 : インキ 0.400 をインコメーターに
チャージし、400rpm で 1 分間、さ
らに 1200rpm にて 8 分間回転し、
ロール直下に置いた白色紙上への
インキの飛散度合を観察した。

試験結果を第 1 表に示す。

第 1 表

実施例 番号	バインダーの 種	光 沢 (%)	セツト時間 (分)	ミスチング
1	(Ia)	72	3	発生せず
	(Ib)	76	4	"
2	(II)	77	5	"
3	(III)	74	4	"
4	(IV)	79	3	"
	(Nb)	75	3	"
5	(V)	77	4	"
6	(VI)	80	4	"
7	(VII)	72	3	"
8	(VIII)	77	5	"
比較例 1	(IX)	60	3	"
" 2	(X)	63	4	"

特許出願人 荒川化学工業株式会社
代理人 弁護士 新 日 奈 家 太

PTO 03-691

Japanese Kokai Patent Application
No. Sho 55[1980]-27373

BINDER FOR PRINTING INK

Katsuhisa Shimizu et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. DECEMBER 2002
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 55[1980]-27373

Int. Cl. ³ :	C 09 D 11/10 //C 08 F 299/02 C 08 G 14/12
Sequence Nos. for Office Use:	6779-4J 7455-4J
Filing No.:	Sho 53[1978]-101257
Filing Date:	August 19, 1978
Publication Date:	February 27, 1980
No. of Inventions:	1 (Total of 7 pages)
Examination Request:	Not filed

BINDER FOR PRINTING INK

[Isatsu inki yo bairinda]

Inventors:	Katsuhisa Shimizu et al.
Applicant:	Arakawa Chemical Industry Co., Ltd.

[There are no amendments to this patent.]

Claims

/1*

1. A type of binder for printing ink characterized by the fact that it has the following effective constituents: (A) a rosin, (B) a higher aliphatic polybasic acid or anhydride thereof, (C) a phenolic resin or feed constituent thereof, and (D) a rosin-modified phenolic resin.

2. The binder described in Claim 1 characterized by the fact that the amount of constituent (B) with respect to 100 parts by weight of constituent (A) is in the range of 1-20 parts by weight.

* [Numbers in the right margin indicate pagination in the original foreign language text.]

3. The binder described in Claim 1 characterized by the fact that constituent (B) is a compound that has 10-50 carbon atoms.

4. The binder described in Claim 1, 2 or 3 characterized by the fact that the amount of constituent (C) with respect to 100 parts by weight of constituent (A) is in the range of 10-120 parts by weight.

5. The binder described in Claim 1, 2 or 3 characterized by the fact that the amount of hydroxyl groups of constituent (D) with respect to the sum of carboxyl groups of constituent (A) and constituent (B) is in the range of 0.6-1.2 equivalents.

Detailed explanation of the invention

This invention pertains to a type of binder for printing ink characterized by the fact that it uses a mixture solvent comprising an aliphatic solvent and a drying oil, with the former as the main constituent, as an ink solvent.

The basic properties required for a printing ink, in particular, a printing ink for offset printing, are as follows.

- (1) Dispersion of pigment should be good.
 - (2) Viscosity, yield value and other values indicating fluidity should be appropriate.
 - (3) No ink should be scattered on the printing machine, that is, it should be free of misting.
 - (4) Interface balance should be realized between the water holding portion and ink application portion so as to form an image line on the plane at a joint between water and ink.
 - (5) Setting and drying should be quick, and there should be no blocking.
 - (6) The printing surface should have good and uniform gloss, and the printed matter should be vivid.
 - (7) The printing surface should have high wear resistance.
- etc.

In the prior art, varnish for the printing ink of offset printing is prepared by dissolving an alkyl phenolic resin or various rosin derivatives, such as rosin modified by means of maleinization, esterification, phenolic resin modification, alkid resin modification, or maleinized petroleum resin modification, or another binder in linseed oil or another drying oil and/or aliphatic solvent with a high boiling point. However, in recent years, printing speed has been on the rise, and there has been a demand for a type of binder with gloss or other printing effects. On the other hand, when a drying oil is used as an ink solvent, it is prone to misting, background contamination may take place, and setting is slow. Due to these problems, its application amount has gradually decreased, and varnish compositions have changed in the direction of reduction in the amount of drying oil. However, when an aforementioned conventional binder is used with

such printing ink varnish compositions, it is impossible to realize satisfactory results for both printing effects and workability at the same time. At present, one has to sacrifice gloss to shorten the setting time.

The first objective of this invention is to provide a type of binder for printing ink that is made of a mixture solvent composed of an aliphatic solvent with a high melting point and a drying oil with the former as the main constituent. The second objective of this invention is to provide a type of binder for printing ink that allows high printing with setting and drying performed quickly and free of misting, and with obtained printed matter having excellent uniformity and good gloss. In this invention, the aliphatic solvent with a high boiling point refers to a petroleum solvent having a boiling point anywhere in the range of 240-330°C and an aniline point in the range of 65-100°C. In the following, this type of solvent will be referred to as petroleum solvent.

This invention provides a type of binder for printing ink characterized by the fact that it has the following effective constituents: (A) a rosin, (B) a higher aliphatic polybasic acid or anhydride thereof, (C) a phenolic resin or feed constituent thereof, and (D) a rosin-modified phenolic resin prepared by reaction under heating of a polyhydric alcohol.

When the binder of this invention is used to prepare an ink varnish, 100 parts (parts by weight, same in the following) of the binder are dissolved in 80-200 parts of petroleum solvent and (or) drying oil. When the binder of this invention is dissolved in a mixture of petroleum solvent and drying oil, with the proportion of the petroleum solvent more than 55% (wt%, same in the following), the characteristics of the binder of this invention are significantly displayed. In practical application, said varnish is mixed with a yellow, blue, red or black pigment, wear property improving agent (wax based compound), gelling agent, dryer for ink, etc., and the mixture is blended to form the desired ink for use as offset printing ink, rotary printing ink, or other lithographic printing ink, as well as newspaper printing ink, relief printing ink, etc.

The binder of this invention has an excellent picture dispersion property. The printing ink prepared using the binder of this invention has excellent interface balance in printing and is free of misting, with quick setting and drying of the obtained printed matter and good gloss of the printing surface. As can be seen from the application examples to be presented later, when the binder of this invention is compared with a conventional rosin-modified phenolic resin, the binder of this invention displays significantly better effects, such as a good balance between quick setting and gloss, and printing with high gloss.

A conventional rosin-modified phenolic resin is prepared by a heated reaction of constituents (A), (C) and (D). As far as the reaction sequence is concerned, several schemes may be used. In one scheme, reaction between constituent (A) and constituent (C) is first performed, followed by reaction with constituent (D). In another method, reaction between constituent (A)

and constituent (D) is first performed, followed by reaction with constituent (C). The rosin-modified phenolic resin as binder of this invention is manufactured in a reaction performed in the same way as the aforementioned conventional methods, except that in addition to said constituent (A), a higher aliphatic polybasic acid as constituent (B) is used as a carboxylic acid constituent. In this case, constituent (B) is added together with constituent (A), or it may be added into the reaction system after constituent (A) undergoes primary modification with subsequent secondary modification. Consequently, when the binder of this invention is manufactured, embodiment may be performed using any of the following embodiments.

/3

(1) Reaction is performed for a rosin, a higher aliphatic polybasic acid and polyhydric alcohol, followed by reaction with phenolic resin.

(2) Reaction between a rosin and polyhydric alcohol is performed, and then reaction is performed with phenolic resin to form a rosin-modified phenolic resin with excess hydroxyl groups, followed by reaction with a higher aliphatic polybasic acid.

(3) Reaction between a rosin and polyhydric alcohol is performed, and then reaction is performed with a higher aliphatic polybasic acid, followed by reaction with phenolic resin.

(4) Reaction between a rosin and a phenolic resin or feed constituent thereof, and then reaction is performed with a polyhydric alcohol, followed by reaction with a higher aliphatic polybasic acid.

(5) Reaction is performed for a rosin, a higher aliphatic polybasic acid, and a phenolic resin or feed constituent thereof, followed by reaction with a polyhydric alcohol.

Among the above listed embodiments, in consideration of ease of manufacture and uniform introduction of a higher aliphatic polybasic acid into the reaction product, said embodiments (3)-(5) are preferred.

The reaction of constituent (A), constituent (B) and constituent (D) is preferably performed at 200-300°C, or preferably in the range of 250-290°C, for 2-30 h. In this case, with respect to 100 parts of constituent (A), it is preferred that 0.01-1 part of esterification catalyst be added, such as oxides, hydroxides, acetates, tertiary amines, etc. of magnesium, calcium, zinc, etc. The reaction of constituent (A) and constituent (B) or their esters and phenolic resin is carried out at 150-280°C for 1-10 h. When direct reaction is performed for constituent (A) and a phenolic resin, reaction is carried out in the presence of an alkaline or acidic catalyst to be explained later at 80-150°C for 1-5 h, followed by reaction at 150-280°C for 1-10 h.

As far as the proportions of feed materials are concerned, with respect to 100 parts of constituent (A), the amount of constituent (B) should be in the range of 1-20 parts, or preferably in the range of 1.5-12 parts, and the amount of constituent (C) should be in the range of 10-120 parts, or preferably in the range of 25-80 parts. If the amount of constituent (B) is less than 1 part, the gloss of the printing surface is poor. On the other hand, if the amount is over 20 parts,

misting is likely, and setting tends to become slower. Both are undesired. Also, if the amount of constituent (C) is less than 10 parts, misting and drying may take place, and the gloss degrades. On the other hand, if it is over 120 parts, condensation of the constituent itself takes place as the principal reaction, and the reaction product is significantly colored. Also, the 33% linseed oil viscosity of the resin form becomes higher, and, as a result, the gloss decreases. This is undesired. The amount of polyhydric alcohol used in this case is preferably in a range in which free carboxyl groups and hydroxyl groups are not contained in the resin formed. More specifically, the amount of hydroxyl groups of the polyhydric alcohol with respect to the carboxyl groups based on constituent (A) and constituent (B) should be in the range of 0.6-1.2 equivalents, or preferably in the range of 0.8-1.0 equivalent.

Examples of the rosin constituent as constituent (A) used in this invention include gum rosin, wood rosin, tall oil rosin, as well as their modified substances and mixtures. Said modification reactions include partial hydrogenation, disproportionation, polymerization,, aldehyde modification, carboxylic acid modification, etc. Carboxylic acid modified a rosin are prepared by an adduct reaction for said a rosin with 0.5-5.0% of acrylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, their anhydrides, and other α,β -unsaturated carboxylic acids. As an embodiment of this invention, up to 40% of the rosin constituent may be substituted with petroleum resin modified with carboxylic acid or unmodified petroleum resin. More specifically, said petroleum resin is prepared by polymerization of petroleum fractions with a boiling point in the range of 20-280°C. It has a softening point in the range of 85-160°C. Also, a carboxylic acid-modified resin is prepared by modifying said petroleum resin with 1-10% of said α,β -unsaturated carboxylic acid, and it has an acid value in the range of 10-60. In particular, a so-called C₅ petroleum resin prepared by polymerization of petroleum fractions with a boiling point in the range of 20-100°C or its modified resin is preferred for use as the feed petroleum resin. /4

The higher aliphatic polybasic acid as constituent (B) is substantially a chain-shaped polybasic acid having a carbon number of 10-50, or preferably 12-40, or anhydride thereof. More specifically, the following types may be used.

(B₁) polymer fatty acid

Polybasic acids prepared by polymerization of the fatty acids of tung oil, linseed oil, safflower oil, soybean oil, dehydrated castor oil, cottonseed oil, and other semi-drying oils and drying oils, as well as tall oil fatty acid, with C₃₄-40 dimers as their principal constituents, and containing certain trimers.

(B₂) alkyl- or alkenyl-succinic acid or anhydride thereof

Dibasic acids having 10-40 carbon atoms. There are commercially available products having carbon numbers of 13, 16, 22, or 28.

(B₃) α,β -unsaturated acid adduct fatty acids

They are prepared by adducting α,β -unsaturated carboxylic acids to the fatty acids described in said (B₁). They include dibasic acids and tribasic acids with a carbon number in the range of 20-24. Also, they may be prepared by adducting α,β -unsaturated carboxylic acids to the semi-drying oils and drying oils described in said (B₁). They are modified substances of α,β -unsaturated acid adduct fatty acids. Such substances may be used as a partial or entire substitute. In this case, one may adjust the amount of polyhydric alcohol used as constituent (D) as needed.

(B₄) α,ω -dicarboxylic acids

They are dibasic acids having 12-24 carbon atoms with a straight-chain or branched-chain configuration of saturated or unsaturated type. Commercially available types include saturated types having 12, 16, or 20 carbon atoms.

Examples of phenolic resin or its feed phenolic constituent as constituent (C) include phenol, cresol, tert- or sec-butylphenol, amylphenol, cyclohexylphenol, octylphenol, nonylphenol, phenylphenol, cumylphenol, bisphenol, etc. Among them, tert- or sec-butylphenol, octylphenol, and other alkylphenols are preferred. Examples of aldehyde constituents include formaldehyde, acetaldehyde, para-formaldehyde, etc. The amount of aldehyde used with respect to 1 mol of phenolic constituent should be in the range of 1-4 mol, or preferably in the range of 1.5-3 mol.

A phenolic resin of a conventional type is used in this invention. Either a resol type prepared using an alkaline catalyst or a novolac type prepared using an acidic catalyst may be used in this invention. In particular, a so-called initial condensate that is in liquid or semi-solid form at room temperature is preferred. However, a phenolic resin with further progress in condensation may also be used. A resol type initial condensate may be prepared from said phenolic constituent and aldehyde constituent in the aforementioned proportions in a reaction performed at 40-100°C for about 2-5 h. Examples of alkaline catalysts include oxides, hydroxides, and acetates of sodium, potassium, magnesium, calcium, zinc, etc., as well as ammonia, a lower organic amine, etc. They are used in an amount of 0.1-5% with respect to the phenolic constituent. A novolac type can be prepared in the same way as the resol type, except that the catalyst is different. Examples of catalysts used in this case include hydrochloric acid, malonic acid, p-toluene sulfonic acid, and other organic acids.

Examples of polyhydric alcohols that can be used as constituent (D) include ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, neopentyl glycol, glycerin, trimethylolethane, triemethylolpropane, pentaerythritol, diglycerol, sorbitol, dipentaerythritol, as well as their mixtures. In particular, tri- and tetra-hydric alcohols are preferred.

/5

In the aforementioned way, a rosin-modified phenolic resin as a binder of this invention can be obtained. The resin should have an acid value of 40 or smaller, or preferably 30 or smaller, and it should have a 33% linseed oil viscosity of Y - Z₅ (Gardner Holt viscometer), and a softening point of 110°C or higher, or preferably 130-190°C (ring and ball method). If the acid value is larger than 40, a loss of balance at the interface in printing tends to occur, and the gloss decreases. If the 33% linseed oil viscosity is lower than Y, misting is likely, and setting is too slow. On the other hand, if it is higher than Z₅, the content of binder in the ink becomes smaller, and gloss decreases. Also, a high softening point is preferred. If the softening point is too low, blocking of printed matter may take place, and this is undesired.

In the following, the binder for printing ink of this invention will be explained in detail with reference to application examples, comparative examples and use examples.

Application Example 1

1,000 g of rosin (acid value of 170), 87 g of glycerin and 2 g of calcium acetate were loaded in a 3-L 4-port flask equipped with an agitator, a thermometer, a dripping funnel, and a reflux cooler having a water-separation pipe. The flask was heated to 250°C, and reaction was performed at this temperature for 1 h. Then, 25 g of polymer fatty acid (containing 80% dimers, 15% trimers, and 5% monomers) were added, and reaction was performed at the same temperature for 2 h. In addition, the reaction system was heated to 260°C. Then, 612 g of p-octylphenol formaldehyde initial condensate (resol type, with a nonvolatile portion of 74%) were added dropwise for 4 h. Then, the mixture was kept at the same temperature for 2 h. The content was then taken out. The obtained rosin-modified phenolic resin has an acid value of 22, a softening point at 170°C, a 33% linseed oil viscosity of Z₄, and a solubility in petroleum solvent (a) of 6.5-fold. It is taken as binder (I_a) of this invention.

Application Example 1b

Operation was performed in the same way as in Application Example 1, except that the amounts of glycerin and polymer fatty acid were changed to 89 g and 50 g, respectively. As a result, a resin was obtained with an acid value of 20, a softening point at 168°C, a 33% linseed oil viscosity of Z₃, and a solubility in petroleum solvent (a) of 5-fold. It is taken as binder (I_b) of this invention.

Application Example 2

In the same way as in Application Example 1, 1,000 g of rosin (acid value of 170) were loaded in the flask. The flask was heated to 250°C. By means of the dripping funnel, 408 g of p-octylphenol formaldehyde initial condensate (same as that used in Application Example 1) and 322 g of p-tert-butylphenol formaldehyde initial condensate (resol type, with a nonvolatile portion of 74%) were added dropwise in 5 h, followed by reaction for 2 h. Then, the reaction system was heated to 270°C. Then, 100 g of polymer fatty acid (of the same type as that used in Application Example 1) were added, and the mixture was kept at said temperature for 1 h. Then, at the same temperature, 1 g of zinc oxide and 83.7 g of glycerin were added, followed by reaction for 3 h. The content was then taken out. The obtained resin has an acid value of 21, a softening point at 154°C, a 33% linseed oil viscosity of Z₃, and a solubility in petroleum solvent (a) of 6-fold. It is taken as binder (II) of this invention.

Application Example 3

In the same way as in Application Example 1, 1,000 g of rosin (acid value of 170), 445 g of p-octylphenol, 324 g of p-tert-butylphenol, and 305 g of para-formaldehyde (water content of 15%), 2 g of magnesium hydroxide and 50 g of polymer fatty acid were loaded in the flask. The flask was heated to 110°C, and reaction was performed at the same temperature for 4 h. Then, the reaction system was heated to 260°C in 1 h, followed by reaction for 2 h. Then, 99.3 g of glycerin were added, and reaction was performed at the same temperature for 3 h. The content was then taken out. The obtained resin has an acid value of 18.0, a softening point at 162°C, a 33% linseed oil viscosity of Z₄, and a solubility in petroleum solvent (a) of 4-fold. It is taken as binder (III) of this invention.

Application Example 4

The operation was performed in the same way as in Application Example 1, except that instead of a polymer fatty acid, 50 g of dodecenyl succinic anhydride were used, and the amount of glycerin was changed to 95 g. As a result, a resin was obtained with an acid value of 19, a softening point at 166°C, a linseed oil viscosity of Z₃, and a solubility in petroleum solvent (a) of 7.5-fold. It is taken as binder (IV) of this invention.

/6

Application Example 4b

The operation was performed in the same way as in Application Example 1, except that instead of a polymer fatty acid, 25 g of dodecenyl succinic anhydride were used, and the amount of glycerin was changed to 99 g. As a result, a resin was obtained with an acid value of 22, a

softening point at 163.5°C, a 33% linseed oil viscosity of Z_3^+ , and a solubility in petroleum solvent (a) of 4.3-fold. It is taken as binder (IVb) of this invention.

Application Example 5

The operation was performed in the same way as in Application Example 1, except that instead of a polymer fatty acid, 25 g of eicoceryl succinic anhydride were used, and the amount of glycerin was changed to 88 g. As a result, a resin was obtained with an acid value of 22, a softening point at 171°C, a linseed oil viscosity of Z_4 , and a solubility in petroleum solvent (a) of 5.2-fold. It is taken as binder (V) of this invention.

Application Example 6

The operation was performed in the same way as in Application Example 1, except that instead of a polymer fatty acid, 25 g of C-20 α,ω -dicarboxylic acid were used, and the amount of glycerin was changed to 92 g. As a result, a resin was obtained with an acid value of 19.5, a softening point at 165°C, a 33% linseed oil viscosity of Z_3^- , and a solubility in petroleum solvent (a) of 4.0-fold. It is taken as binder (VI) of this invention.

Application Example 7

The operation was performed in the same way as in Application Example 1, except that instead of a polymer fatty acid, 50 g of linolic acid/acrylic acid adduct (92% equi-molar adduct, containing 4% linolic acid dimer and 4% linolic acid) were used, and the amount of glycerin was changed to 80 g. As a result, a resin was obtained with an acid value of 20, a softening point at 168°C, a 33% linseed oil viscosity of Z_4 , and a solubility in petroleum solvent (a) of 7-fold. It is taken as binder (VII) of this invention.

Application Example 8

The operation was performed in the same way as in Application Example 1, except that instead of a polymer fatty acid, 25 g of maleinized linseed oil (prepared by adducting 6 parts of maleic anhydride to 100 parts of linseed oil) were used, and the amount of glycerin was changed to 90 g. As a result, a resin was obtained with an acid value of 18, a softening point at 165°C, a 33% linseed oil viscosity of Z_4 , and a solubility in petroleum solvent (a) of 3-fold. It is taken as binder (VIII) of this invention.

Comparative Example 1

In this example, constituent (B) of this invention was not used.

In the same flask as that used in Application Example 1, 1,000 g of rosin (acid value of 170), 94 g of glycerin, and 2 g of calcium acetate were loaded. The flask was heated to 250°C, and reaction was performed at this temperature for 3 h. Then, the reaction system was heated to 260°C. By means of the dripping funnel, 612 g of p-octylphenol formaldehyde initial condensate (same as that used in Application Example 1) were added dropwise, followed by reaction in 4 h. Then, the reaction system was kept at the same temperature for 2 h. The content was then taken out. The obtained rosin-modified phenolic resin has an acid value of 21, a softening point at 168°C, a 33% linseed oil viscosity of Z_3 , and a solubility in petroleum solvent (a) of 7-fold. It is taken as control binder (IX).

Comparative Example 2

In the same flask as that used in Application Example 1, 1,000 g of rosin (acid value of 170), 445 g of p-octylphenol, 324 g of p-tert-butylphenol, 305 g of para-formaldehyde (water content of 15%) and 2 g of magnesium hydroxide were added. The flask was heated to 110°C, and reaction was performed at the same temperature for 4 h. Then, the flask was heated to 260°C in 1 h, followed by reaction for 2 h. Then, 94.0 g of glycerin were added, and reaction was performed at the same temperature for 3 h. Then, the content was taken out. The obtained rosin-modified phenolic resin has an acid value of 20, a softening point at 168°C, a 33% linseed oil viscosity of Z_3^+ , and a solubility in petroleum solvent (a) of 4-fold. It is taken as control binder (X).

Practical example

For the binders of this invention and of the comparative examples, tests were performed using offset printing inks prepared from them.

(Preparation of ink)

50 parts of the binder obtained in said application example or comparative example were dissolved in 20 parts of linseed oil and 30 parts of petroleum solvent (a) to form a varnish. Using the obtained varnish, the following composition was blended by means of a 3-roll unit to form an ink.

CARMIN [transliteration] 6B (red pigment): 20 parts

Said varnish: 65 parts

Petroleum solvent (a): 0-7 parts

Wear property improving agent (wax based compound): 7 parts

Dryer for ink: 1 part

The amount of petroleum solvent (a) used in this case was adjusted appropriately to ensure that the ink has a tack value of 11 ± 0.5 and a flow value of 17 ± 0.5 .

(Test of performance and results)

Gloss: 0.4 cc of the ink was spread on an art paper sheet by means of an RI tester (product of Akira Seisakusho K.K.), followed by adjustment of humidity at 20°C to 65% RH for 24. Then, measurement was made using a 60°-60° gloss meter.

Set time: 0.4 cc of the ink was spread on an art paper sheet by means of said RI tester. Then, the spread ink sample was separated over time, and an RI tester roller was used to observe the degree of attachment of ink from the spread sample to another art paper sheet. The time (min) when no ink attachment took place was measured.

Misting degree: 0.4 cc of the ink was charged in an inkometer [transliteration]. Then, it was rotated at 400 rpm for 1 min and then at 1200 rpm for 3 min. The degree of misting of the ink onto a white paper set right below the roll was observed.

The test results are listed in Table 1.

Table 1

①	実験例番号	② バインダーの種類	③ 光沢 (%)	④ セット時間 (分)	⑤ ミステング
	1	(1a) (1b)	72 76	3 4	発生せず "
	2	(B)	77	5	"
	3	(B)	74	4	"
	4	(V) (Vb)	79 75	3 3	" "
	5	(V)	77	4	"
	6	— (W)	80	4	"
	7	(W)	72	3	"
	8	(W)	77	5	"
⑦	比較例 1	(Z)	40	3	"
	" 2	(X)	63	4	"

- Key:
- 1 Application Example No.
 - 2 Type of binder
 - 3 Gloss (%)
 - 4 Set time (min)
 - 5 Misting
 - 6 Did not take place
 - 7 Comparative Example